

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-277139

(43) Date of publication of application : 06.10.2000

(51) Int.CI.

H01M 8/06

H01M 8/04

// H01M 8/10

(21) Application number : 11-081974

(71) Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing : 25.03.1999

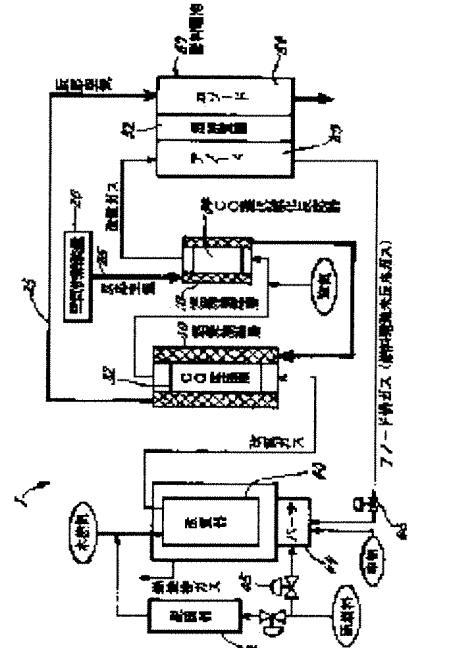
(72) Inventor : MATSUBAYASHI TAKAMASA
SAKAMOTO SHIGERU
NAKAOKA TORU
MIYAKE YASUO
YONEZU IKURO

(54) FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM AND ITS OPERATING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate adverse effects on the cell characteristic of a fuel cell in a low temperature fuel cell power generating system by almost completely eliminating impurity gases such as organic solvents that may be contained in reaction air.

SOLUTION: In an air feed path 25 through which reaction air fed from an air feeder 20 passes, a combustion catalyst layer 10 is placed in such a manner that its temperature can be elevated. Either the reaction air at room temperature is passed through the combustion catalyst layer whose temperature has been elevated or the reaction air at elevated temperature is passed through the combustion catalyst layer so that impurities such as organic solvents contained in the reaction air are decomposed and removed through combustion. A CO converter 32 for reducing CO concentration by converting by means of steam the CO in high-temperature reformed gas generated by a reformer 40 as a heat source for elevating the temperature of the reaction air or combustion catalyst layer, as well as in combustion exhaust gas of fuel used for heating the reformer for generation of the reformed gas and in the reformed gas, and a selective CO oxidation reactor 34 for reducing CO concentration by selectively oxidizing CO in the reformed gas are used.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-277139

(P2000-277139A)

(43)公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51) Int.Cl.

H 01 M 8/06

識別記号

F I

テマコト^{*}(参考)

H 01 M 8/06

K 5 H 0 2 6

8/04

8/04

B 5 H 0 2 7

// H 01 M 8/10

8/10

J

X

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L. (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-81974

(71)出願人 000001889

(22)出願日 平成11年3月25日 (1999.3.25)

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 坂本 滋

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 100066728

弁理士 丸山 敏之 (外2名)

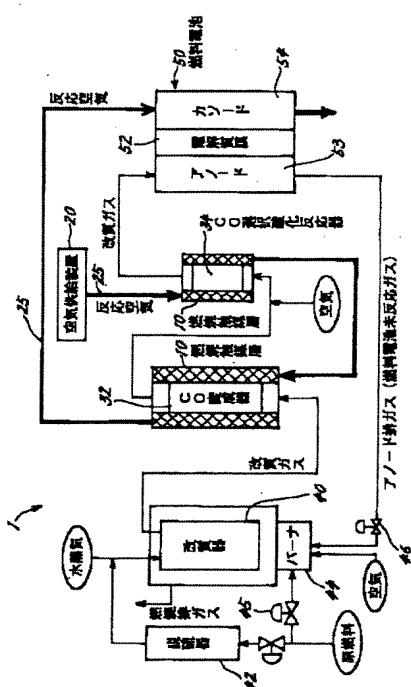
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池発電システム及びその運転方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 低温型燃料電池発電システムにおいて、反応空気中に含まれる可能性のある有機溶媒等の不純物ガスを、ほぼ完全に取り除くことにより、燃料電池のセル特性への悪影響を排除する。

【解決手段】 空気供給装置20から送給された反応空気が通る空気供給経路25に、燃焼触媒層10を昇温可能に配備し、常温の反応空気を、昇温された燃焼触媒層を通してさせるか、又は、昇温された反応空気を燃焼触媒層を通過させ、反応空気中に含まれる有機溶媒等の不純物が燃焼分解して除去される。反応空気又は燃焼触媒層の昇温用熱源として、改質器40で生成された高温の改質ガス、改質ガス生成のために改質器加熱用として使用された燃料の燃焼排ガス、改質ガス中のCOを水蒸気で変成することによりCO濃度を低減するCO変成器32、改質ガス中のCOを選択的に酸化してCO濃度を低減するCO選択性酸化反応器34などが用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原燃料を改質器(40)で水素リッチなガスに改質し、生成された改質ガスを燃料電池(50)のアノード(53)へ供給すると共に、空気供給装置(20)から送給された反応空気を、空気供給経路(25)の中を通過させて燃料電池(50)のカソード(54)へ供給し、改質ガスと反応空気との電気化学反応によって発電する燃料電池発電システム(1)において、

空気供給経路(25)には燃焼触媒層(10)が昇温可能に配備されており、反応空気を、昇温された燃焼触媒層(10)を通過させることにより、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物が燃焼分解して除去されたことを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項2】 燃焼触媒層(10)は、燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に設けられており、前記高温となる領域との熱交換によって昇温される請求項1に記載の燃料電池発電システム。

【請求項3】 空気供給経路(25)には、空気供給装置(20)と燃料電池(50)のカソード(54)へ連通する筐体構造の反応空気供給マニホールド(26)とが設けられている請求項2に記載の燃料電池発電システム。

【請求項4】 改質器(40)で生成された改質ガスが、COを低減させるCO低減手段を経て燃料電池(50)のアノード(53)へ供給され、CO低減手段が燃料電池発電システム中の高温となる領域をなすものにおいて、燃焼触媒層(10)は、CO低減手段と熱交換可能に配備されている請求項2又は請求項3に記載の燃料電池発電システム。

【請求項5】 CO低減手段は、反応空気供給マニホールド(26)の中に配備されている請求項4に記載の燃料電池発電システム。

【請求項6】 CO低減手段と熱交換可能に配備された燃焼触媒層(10)には、触媒燃焼用燃料を供給するための燃料供給経路(14)が連通しており、燃料供給経路(14)には、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(15)が配備されている請求項4又は請求項5に記載の燃料電池発電システム。

【請求項7】 CO低減手段は、改質ガス中のCOを水蒸気で変成することによりCO濃度を低減するCO変成器(32)、及び／又は、改質ガス中のCOを選択的に酸化してCO濃度を低減するCO選択酸化反応器(34)である請求項4乃至請求項6の何れかに記載の燃料電池発電システム。

【請求項8】 改質器(40)で改質ガス生成のための加熱用として使用された燃料の燃焼排ガスが、燃料電池発電システム中の高温となる領域をなすものにおいて、燃焼触媒層(10)は、燃焼排ガスと熱交換可能に配備されている請求項2又は請求項3に記載の燃料電池発電システム。

【請求項9】 改質器(40)で生成された改質ガスが、燃料電池発電システム中の高温となる領域をなすものにお

いて、燃焼触媒層(10)は、改質ガスと熱交換可能に配備されている請求項2又は請求項3に記載の燃料電池発電システム。

【請求項10】 空気供給経路(25)の燃焼触媒層(10)の上流側には、反応空気を昇温する反応空気昇温手段(28)が、燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に配備されており、燃焼触媒層(10)は、前記反応空気昇温手段(28)によって昇温された反応空気によって昇温される請求項1に記載の燃料電池発電システム。

10 【請求項11】 燃焼触媒層(10)には、触媒燃焼用燃料を供給するための燃料供給経路(14)が連通しており、燃料供給経路(14)には、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(15)が配備されている請求項10に記載の燃料電池発電システム。

【請求項12】 空気供給経路(25)には、燃焼触媒層(10)を通過した反応空気を冷却する反応空気冷却手段が配備されている請求項8乃至11の何れかに記載の燃料電池発電システム。

20 【請求項13】 改質器(40)での改質を、水蒸気発生器で発生した水蒸気を用いて行なうものにおいて、反応空気冷却手段は、燃焼触媒層(10)を通過した反応空気と、改質用の水とが熱交換可能に配備された水蒸気発生器(60)であり、反応空気は、改質用の水との熱交換によって冷却される請求項12に記載の燃料電池発電システム。

【請求項14】 水蒸気発生器(60)を加熱する手段として、反応空気とバーナ用燃料を燃焼させるバーナ(62)が配備されている請求項13に記載の燃料電池発電システム。

30 【請求項15】 請求項1に記載された構成を有し、燃料電池(50)のアノード(53)へ供給された改質ガスと、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給された反応空気との電気化学反応によって発電する燃料電池発電システム(1)を運転する方法であって、反応空気を、昇温された燃焼触媒層(10)を通過させて、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解により除去した後、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給するようにしたことを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

40 【請求項16】 請求項6又は請求項11に記載された構成を有し、燃料電池(50)のアノード(53)へ供給された改質ガスと、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給された反応空気との電気化学反応によって発電する燃料電池発電システム(1)を運転する方法であって、起動時、触媒燃焼用燃料と反応空気を燃焼触媒層(10)へ供給して、燃料と反応空気とを燃焼させて燃焼触媒層(10)を昇温させ、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解により除去すると共に、燃焼排ガスを燃料電池(50)のカソード(54)へ供給して、燃料電池(50)を昇温する第1のステップと、定常運転時、触媒燃焼用燃料の燃焼触媒層(10)への供給

を停止し、反応空気のみを、昇温された燃焼触媒層(10)を通過させ、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解により除去した後、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給する第2のステップと、を有していることを特徴とする燃料電池発電システムの運転方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素リッチな改質ガスと、酸化剤ガスとしての反応空気との電気化学反応によって発電を行なう燃料電池発電システム及びその運転方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】図8は固体高分子型燃料電池の単位セル(51)を示しており、該単位セルは、固体高分子電解質膜(52)の一方の面にアノード(53)、他方の面にカソード(54)を形成し、アノード(53)側に改質ガスが流通する燃料ガス流路(58)、カソード(54)側に反応空気が流通する反応空気流路(59)を具えた構成である。実用的な固体高分子型燃料電池は、この単位セル(51)が多数積層されている。なお、アノード(53)は、電解質膜(52)側に電極触媒層(56)、燃料ガス流路(58)側にガス拡散層(57)が形成され、カソード(54)は、電解質膜(52)側に電極触媒層(56)、反応空気流路(59)側にガス拡散層(57)が形成されている。

【0003】図7は、前記固体高分子型燃料電池を用いた燃料電池発電システムにおいて、炭化水素を原燃料とするものにおける代表的な構成例を示している。この燃料電池発電システム(1)の燃料供給系は、原燃料の炭化水素に含まれる硫黄分を取り除く脱硫器(42)と、触媒層に原燃料を通過させて水蒸気改質を行なって水素リッチな改質ガスを生成する改質器(40)と、生成された改質ガス中のCOを水蒸気で変成することによりCO濃度を低減するCO変成器(32)と、該CO変成器で処理された改質ガス中のCOを選択的に酸化してCO濃度を更に低減するCO選択酸化反応器(34)とを具えており、CO選択酸化反応器(34)を出た改質ガスは燃料電池(50)のアノード(53)へ供給される。一方、燃料電池(50)のカソード(54)へは、フィルター(22)と空気プロワー(23)から構成される空気供給装置(20)より、酸化剤ガスとしての反応空気が供給されており、改質ガスと反応空気が電気化学的に反応して、発電する仕組みになっている。この燃料電池の直流電力は、インバータで交流電力に変換後、外部負荷へ給電される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、空気供給装置(20)の空気プロワー(23)により取り込まれる反応空気は、外気に含まれる塵埃をフィルター(22)で除去する簡単な前処理が施されただけで、空気供給経路(25)を通じて、燃料電池発電システム(1)へ送給される。従って、外気中に有機溶媒等の不純物が含まれていると、反応空

気はこれら不純物を含んだままで燃料電池(50)のカソード(54)へ供給されることになる。有機溶媒等の不純物は、酸素と共にガス拡散層(57)を透過して、電極触媒層(56)に到達するが、固体高分子型燃料電池の作動温度域(室温～約80℃)では、有機溶媒等は分解することはない。このため、電極触媒の酸素吸着機能が阻害されることから、燃料電池のセル特性や寿命の低下を招く問題があつた。

【0005】かかる問題に着目して、図9に示す如く、空気供給装置(20)の中に、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物ガスを除去する不純物除去手段として、白金等の燃焼触媒層(24)を用いることが提案されている(特開平7-94200号公報)。これは、反応空気が燃焼触媒層(24)を通過する際、不純物を燃焼(酸化)させて分解することにより、有機溶媒等を反応空気から除去するものである。しかし、空気供給装置(20)の中に熱源はなく、反応空気は、常温の燃焼触媒層(24)の中を通過させるだけであったから、触媒の活性が不十分であり、触媒燃焼(酸化)効率が低く、反応空気中に含まれる有機溶媒等の不純物ガスを十分に除去することができなかつた。

【0006】そこで、本発明者らは、反応空気を、昇温された燃焼触媒層を通過せるようにし、その際、反応空気又は燃焼触媒層の昇温用熱源として、燃料電池発電システム中の高温となる領域を利用することを考え、本発明を成し得たものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、原燃料ガスを改質器で水素リッチなガスに改質し、生成された改質ガスを燃料電池のアノードへ供給すると共に、空気供給装置から送給された反応空気を、空気供給経路の中を通して燃料電池のカソードへ供給し、改質ガスと反応空気との電気化学反応によって発電する燃料電池発電システムにおいて、空気供給経路には燃焼触媒層が昇温可能に配備されており、反応空気を、昇温された燃焼触媒層を通過せることにより、反応空気中に含まれる有機溶媒等の不純物が燃焼分解して除去されるようにしたものである。

【0008】燃焼触媒層は、燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に設けることができ、前記高温となる領域との熱交換によって昇温可能である。或はまた、燃焼触媒層の上流側に、反応空気の昇温手段を、燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に配備することができ、燃焼触媒層は、前記反応空気昇温手段によって昇温された反応空気によって昇温可能である。

【0009】燃料電池発電システム中の高温となる領域として、改質器で生成された高温の改質ガス、改質ガス生成のために改質器加熱用として使用された燃料の燃焼排ガス、改質ガス中のCOを水蒸気で変成することによりCO濃度を低減するCO変成器、改質ガス中のCOを

選択的に酸化してCO濃度を低減するCO選択酸化反応器などを挙げることができる。

【0010】本発明はさらに、前記構成を具えた燃料電池発電システムを運転する方法に関するものであって、反応空気を、昇温された触媒燃焼層を通過させて、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解により除去した後、燃料電池のカソードへ供給するようにしたものである。

【0011】本発明はまた、前記構成の燃焼触媒層に、触媒燃焼用燃料を供給するための燃料供給経路を連通させ、燃料供給経路に、燃料の供給と供給停止を切り換える弁をさらに配備した燃料電池発電システムを運転する方法に関するものであって、起動時、触媒燃焼用燃料と反応空気を燃焼触媒層へ供給して、燃料と反応空気とを燃焼させて燃焼触媒層を昇温させ、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解により除去すると共に、燃焼排ガスを燃料電池のカソードへ供給して、燃料電池を昇温する第1のステップと、定常運転時、触媒燃焼用燃料の燃焼触媒層への供給を停止し、反応空気のみを、昇温した燃焼触媒層を通過させ、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解により除去した後、燃料電池のカソードへ供給する第2のステップによって運転するようにしたものである。

【0012】

【作用及び効果】本発明の燃料電池発電システムは、空気供給経路中に、燃焼触媒層を昇温可能に配備しているから、反応空気に有機溶媒等の不純物ガスが含まれていても、反応空気が、昇温された燃焼触媒層を通過するときに、有機媒体等の不純物ガスは燃焼分解して除去されるので、セル性能の低下を防止することができる。また、反応空気は適度に昇温された状態で燃料電池のカソードへ供給されるから、燃料電池内の温度分布の均一化を図ることができる。

【0013】なお、起動時には、燃料電池発電システムがまだ作動していないため、燃焼触媒層へ反応空気と触媒燃焼用燃料を供給して触媒燃焼させることにより、反応空気を昇温させて、有機媒体等の不純物ガスを燃焼分解することができる。また、その時の触媒燃焼熱で、CO低減手段や燃料電池を昇温することもできる。定常運転状態になれば、前述のように、燃料電池発電システム中の高温となる領域を熱源として利用できるから、触媒燃焼用燃料の供給を停止することにより、熱効率の向上を図ることができる。

【0014】本発明の燃料電池発電システムは、固体高分子型燃料電池、磷酸型燃料電池等のいわゆる低温型燃料電池の発電システムに対して、好適に適用される。特に作動温度が室温～約80℃の固体高分子型燃料電池に適している。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、反応空気を昇温

させるための熱源として、燃料電池発電システム中の高温となる領域を利用することであり、常温の反応空気を、昇温された燃焼触媒層を通過させることにより、又は、昇温された反応空気を、燃焼触媒層を通過させることにより、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解させて除去するものである。

【0016】有機溶媒を触媒燃焼(酸化)させる場合、酸化開始温度は、通常約100℃以上であり、ほぼ完全に燃焼分解する温度は、約150℃以上である。従って、燃焼触媒層を、少なくとも約100℃、望ましくは約150℃以上の温度に昇温させる必要があり、前記の「高温となる領域」はこれら温度よりも高い温度であらねばならない。

【0017】そこでまず、「燃料電池発電システム中の高温となる領域」について、炭化水素ガスを原燃料とする固体高分子型燃料電池発電システムを例にとり、以下に説明する。メタンガス、プロパンガス、ナフサ等の炭化水素の原燃料は、脱硫器で硫黄が除去された後、改質器へ送られる。改質器では、原燃料は、水蒸気発生器で発生した水蒸気を用いて触媒上で改質され、水素リッチな改質ガスが生成される。この水蒸気による改質反応は強い吸熱反応であるから、反応を進行させるためには外部から熱を供給する必要がある。触媒層は、例えばバーナにより約300～500℃の温度に加熱されており、改質器から出た直後の改質ガスの温度は約150℃～約200℃であるので、この改質ガスは、前記の「高温となる領域」になり得る。

【0018】触媒層の加熱にバーナを使用する場合、バーナの燃焼に使用された燃料の燃焼排ガスの温度は約400～500℃もあるから、この燃焼排ガスは、前記の「高温となる領域」になり得る。

【0019】ところで、この固体高分子型燃料電池は、固体電解質型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池などの高温型燃料電池に比べて運転温度が低い(常温乃至約80℃程度)ため、改質ガス中のCOによる電極触媒の被毒の影響を大きく受ける。炭化水素を原燃料に用いる場合、改質器出口における改質ガス中のCO濃度は約10体積%にも達するから、これを、数ppm乃至約100ppm程度(好ましくは約10ppm以下)まで低減させる必要がある。そこで、改質器と燃料電池の間には、CO変成器とCO選択酸化反応器が配備され、CO変成器では、改質器で生成された改質ガスに水性ガスシフト反応を生じさせることにより、CO濃度は約1%程度まで低減される。CO選択酸化反応器では、CO変成器を出た改質ガス中のCOに選択的酸化を施すことにより、CO濃度は数ppm乃至約100ppm程度にまで低減される。なお、メタノール等のアルコールを原燃料として用いる場合、改質器で生成された改質ガスのCO濃度は約1%程度と低いから、このCO変成器は不要である。

【0020】CO変成器における水性ガスシフト反応で

は、Cu-Zn系触媒等のCO変成触媒が用いられ、COと水蒸気は水素とCO₂に転化されるが、これは発熱反応であり、定常運転時の触媒層温度は約180℃～約300℃に維持されるから、このCO変成器は、前記の「高温となる領域」になり得る。

【0021】また、CO選択酸化反応器では、少量の空気が混合された改質ガスを、選択酸化触媒を通過させて、改質ガス中の水素の酸化を極力抑えつつ、COのみを選択的に酸化させるものである。この反応は発熱反応であるから、触媒として、Al₂O₃多孔体にPtを担持させたものを用いる場合、定常運転時の触媒温度は約150℃～約200℃に維持されるから、このCO選択酸化反応器は、前記の「高温となる領域」になり得る。

【0022】なお、燃焼触媒は、Pt、Pd、Ru等の貴金属をハニカム状、ペレット状又は球状に成形したアルミナ多孔体又はゼオライトに担持させたものや、これら貴金属をステンレス等の金属纖維に担持したものも挙げることができる。

【0023】次に、固体高分子型燃料電池を例にとり、本発明の具体的実施例を、図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施例1乃至実施例5は、常温の反応空気を、昇温された燃焼触媒層を通過させる例に関し、実施例6は、昇温された反応空気を、燃焼触媒層を通過させる例に関するものである。

【0024】<実施例1>この実施例は、CO低減手段としてのCO変成器(32)及びCO選択酸化反応器(34)の外周に、夫々、燃焼触媒層(10)(10)を設けたもので、その構成図を図1に示している。原燃料は脱硫器(42)で脱硫された後、改質器(40)へ送られる。改質器(40)へはまた、水蒸気改質のための水蒸気が供給される。改質器(40)内には水蒸気改質用触媒が装填され、この水蒸気改質用触媒はバーナ(44)を用いて加熱される。バーナ(44)の燃料として、起動時には、通常、原燃料の一部を用いるが、発電が開始した後の定常運転時には、弁(45)と弁(46)を切り換えて、燃料電池(50)のアノード(53)から排出される未反応のアノード排ガスを導入することにより、発電システムの熱効率向上を図ることができる。改質器(40)で生成された改質ガスは、CO変成器(32)を経て、少量の空気と混合された後、さらにCO選択酸化反応器(34)を経て、燃料電池(50)のアノード(53)へ供給される。CO選択酸化のために供給される空気は、空気プロワーから送り込むことができるし、ガスバーナの空気取り入れ口に一般的に設けられるエゼクタ機構を用いて空気の吸引を行なうこともできる。

【0025】CO変成器(32)では約180℃～約300℃、CO選択酸化反応器(34)では約150℃～約200℃の温度に維持することにより、反応が効率的に進行する。前述したように、CO変成器(32)での水性ガスシフト反応とCO選択酸化反応器(34)での酸化反応は発熱反応であるから、CO変成器(32)及びCO選択酸化反応器

(34)では、温度の上昇を招くが、燃焼触媒層(10)を通過する反応空気によって冷却され、前記の適正温度に維持される。燃焼触媒層(10)は、CO変成器(32)及びCO選択酸化反応器(34)からの熱伝達により、これらとほぼ同じ温度まで昇温するから、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物ガスは完全に酸化されて除去される。なお、反応空気は、適度に昇温された状態で燃料電池へ供給されるから、燃料電池内部の温度分布の均一化に寄与し、電池特性の向上を図ることができる。

【0026】<実施例2>ところで、起動時、燃料電池発電システム(1)がまだ作動していない時、CO変成器(32)とCO選択酸化反応器(34)では、反応は行われていないため、実施例1の構成では、CO変成器(32)及びCO選択酸化反応器(34)を熱源として利用することができず、低温の反応空気が燃料電池(50)のカソード(54)へ供給される。それゆえ、起動時に供給される反応空気の中に有機溶媒等の不純物が含まれていると、燃料電池のセル特性や寿命の低下を招く。また、改質ガスを、常温のCO変成器(32)及びCO選択反応器(34)へ導入すると、改質ガス中に含まれる水蒸気が凝縮することがあるから、改質ガス導入の際、CO変成器(32)及びCO選択反応器(34)は、少なくとも改質ガスの露点以上の温度に昇温しておくことが好ましい。さらに、固体高分子型燃料電池の場合、起動時に、運転温度まで電池本体を昇温させておくことが好ましい。

【0027】そこで、この実施例2では、図2に示すように、CO選択酸化反応器(34)に隣接して設けられた燃焼触媒層(10)には、触媒燃焼用燃料(通常は、原燃料が用いられる)を供給するための燃料供給経路(14)を連通すると共に、該燃料供給経路(14)に、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(15)を配備したものである。なお、燃料供給経路(14)及び弁(15)は、CO変成器に(32)設けることでもできる。この実施例では、起動時、反応空気と触媒燃焼用燃料を、CO選択酸化反応器(34)の燃焼触媒層(10)へ供給し、該燃焼触媒層で触媒燃焼させることにより、反応空気を昇温させて、有機媒体等の不純物ガスを燃焼分解させることができる。このとき発生する燃焼熱により、CO選択酸化反応器(34)は昇温される。ここでの燃焼排ガスは、CO変成器(32)に隣接して設けられた燃焼触媒層(10)を経て、空気供給経路(25)を通り、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給される。このとき、CO変成器(32)と燃料電池(50)は、燃焼排ガスのもつ熱によって昇温される。なお、燃焼排ガスの中には、水蒸気も含まれているため、燃料電池(50)の固体高分子電解質膜(52)の乾燥は防止される。

【0028】CO選択酸化反応器(34)、CO変成器(32)及び燃料電池(50)が所定温度まで昇温され、燃料電池の発電が開始され、定常運転状態になると、触媒燃焼用の燃料供給経路(14)の弁(15)を閉じて、触媒燃焼用燃料の供給を停止し、反応空気のみを燃焼触媒層(10)へ供給す

る。発電が開始した後の定常運転については、実施例1と同じである。

【0029】<実施例3>実施例3は、空気供給経路(25)に筐体構造の反応空気供給マニホールド(26)を設けたもので、その構成図を図3に示しており、マニホールドの内部には、CO低減手段としてのCO変成器(32)及びCO選択酸化反応器(34)が配備され、それらの外周に燃焼触媒層(10)(10)が設けられている。反応空気供給マニホールド(26)の入口には、触媒燃焼用燃料を供給するための燃料供給経路(14)が連通しており、燃料供給経路(14)には、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(15)が配備されている。また、反応空気供給マニホールド(26)の入口へは、空気供給装置(20)から空気供給経路(25)を通り、反応空気が供給される。改質器(40)で生成された改質ガスは、CO変成器(32)を経て、少量の空気と混合された後、CO選択酸化反応器(34)をさらに経て、燃料電池(50)のアノード(53)へ供給される。

【0030】起動時、触媒燃焼用燃料と反応空気が反応空気供給マニホールド(26)へ供給され、CO選択酸化反応器(34)に隣接して設けられた燃焼触媒層(10)で触媒燃焼が行われる。ここでの未反応燃料は、CO変成器(32)に隣接して設けられた燃焼触媒層(10)でさらに触媒燃焼が行われる。触媒燃焼によって発生した熱により、CO選択酸化反応器(34)とCO変成器(32)は昇温する。また、燃焼排ガスは、燃料電池(50)のカソード(53)へ供給され、燃料電池(50)は、燃焼排ガスのもつ熱によって昇温する。燃焼排ガスの中には、水蒸気も含まれているため、燃料電池(50)の固体高分子電解質膜(52)の乾燥は防止される。

【0031】CO選択酸化反応器(34)、CO変成器(32)及び燃料電池(50)が所定温度まで昇温し、燃料電池の発電が開始され、定常運転状態になると、燃料供給経路(14)の弁(15)を閉じて、触媒燃焼用燃料の供給を停止し、反応空気のみを反応空気供給マニホールド(26)へ供給する。反応空気が、昇温された燃焼触媒層(10)を通過する際、反応空気中に含まれる有機溶媒等の不純物は酸化除去される。一方では、CO選択酸化反応器(34)とCO変成器(32)は、反応空気によって冷却されて、適正温度に維持される。また、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給される反応空気は適度に昇温されているので、燃料電池内の温度分布を均一なものにすることができる。

【0032】実施例3は、空気供給経路(25)が実質的に1つの筐体構造となるから、実施例2のような配管は不要であり、システムの簡素化及びコンパクト化を図ることができる。また、CO変成器(32)と選択酸化反応器(34)は、反応空気供給マニホールド(26)の中に収容されているので、実施例2の場合よりも熱損失が少なく、熱効率のさらなる向上を達成できる。

【0033】<実施例4>この実施例は、改質ガス生成のために改質器加熱用バーナ(44)で使用された燃料の燃

焼排ガスの熱を、燃焼触媒層(10)の昇温に利用したもので、その構成図を図4に示している。燃焼触媒層(10)は、改質器(40)を出た燃焼排ガスの配管の外周に熱交換可能に配備される。燃焼排ガスの温度は約400℃～約500℃であるから、燃焼触媒層(10)もほぼ同じ温度まで昇温する。反応空気は、昇温された燃焼触媒層(10)の中を通過し、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物ガスは完全に酸化されて除去される。

【0034】燃焼触媒層(10)を通過した後の反応空気の温度は、約200℃以上である。しかし、固体高分子型燃料電池の場合、作動温度は約80℃以下であるから、燃料電池のカソードへ供給する温度としては少し高すぎる。そこで、反応空気を冷却するのが好ましく、本発明の実施例では、水蒸気発生器(60)が反応空気冷却手段として供される。反応空気は、水蒸気発生器(60)において水蒸気化前の水との熱交換によって冷却され、適正温度となって燃料電池(50)のカソード(54)へ供給される。

【0035】反応空気は、水蒸気発生器(60)で冷却されると共に、水蒸気発生のための熱源として利用される。従来の燃料電池発電システム(図7参照)では、改質器(40)の燃焼排ガスは、水蒸気発生器(60)へ供給され、水蒸気を発生させるだけの熱源として利用されていた。この実施例では、燃焼触媒層(10)の昇温用としても使用されるので、熱の有効利用の点で、よりすぐれているといえる。

【0036】実施例4では、水蒸気発生器(60)と改質器(40)との間に、過熱器(70)が設けられ、該過熱器は、改質器(40)で生成された改質ガスと熱交換可能に配備されている。水蒸気発生器(60)で蒸発しなかった供給水は、この過熱器(70)を通過させることにより、完全に水蒸気化されて、改質器(40)へ供給される。

【0037】また、水蒸気発生器(60)には、反応空気とバーナ用燃料(通常は、原燃料が用いられる)を燃焼させるバーナ(62)が設けられており、該バーナ(62)には、バーナ用燃料を供給するための燃料供給経路(63)に、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(64)が配備されている。起動時、燃焼触媒層(10)はまだ昇温していないから、バーナ用燃料を水蒸気発生器(60)のバーナ(62)へ供給する。ここで、反応空気とバーナ用燃料を燃焼させて、反応空気中に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解すると共に、水蒸気を発生させる。燃焼排ガスは、空気供給経路(25)を通り、燃料電池(50)のカソード(53)へ供給され、燃料電池の昇温に利用される。燃料電池の発電が開始され、定常運転状態になると、燃料供給経路(63)の弁(64)を閉じて、触媒燃焼用燃料の供給を停止する。水蒸気発生器(60)へは、燃焼触媒層(10)を通過して昇温した反応空気が供給され、その熱により、水蒸気を発生させる。

【0038】<実施例5>この実施例は、改質器(40)で生成された改質ガスの熱を、燃焼触媒層(10)の昇温に利

用したもので、その構成図を図5に示している。燃焼触媒層(10)は、改質器(40)で生成された改質ガスの配管の外周に熱交換可能に配備される。改質ガスの温度は約300°C～約500°Cであるから、燃焼触媒層(10)もほぼ同じ温度まで昇温する。反応空気は、昇温された燃焼触媒層(10)の中を通過し、反応空気に含まれる有機溶媒等の不純物ガスは完全に酸化されて除去される。

【0039】反応空気は、実施例4と同様、水蒸気発生器(60)における水蒸気発生前の水との熱交換によって冷却されると共に、水蒸気発生のための熱源として利用される。冷却された反応空気は、空気供給経路(25)通り、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給される。水蒸気発生器(60)と改質器(40)との間には、過熱器(70)が設けられ、該過熱器(70)は、改質器(40)からの燃焼排ガスと熱交換可能に配備されている。この実施例では、水蒸気発生器(60)へ供給される反応空気の温度は、実施例4(改質器の燃焼排ガスを熱源とする例)よりもかなり低いため、水蒸気発生器(60)での水蒸気生成量は少ない。しかし、過熱器(70)で熱交換される改質器(40)からの燃焼排ガスは高温であるから、過熱器(70)では完全に水蒸気化される。また、改質ガスと熱交換された後の反応空気の温度があまり高くない場合、反応空気は、反応空気冷却手段を経ることなく、直接、燃料電池のカソードへ供給してもよい。

【0040】また、水蒸気発生器(60)には、反応空気とバーナ用燃料(通常は原燃料が使用される)を燃焼させるバーナ(62)が設けられており、該バーナには、バーナ用燃料を供給するための燃料供給経路(63)に、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(64)が配備されている。起動時、燃焼触媒層(10)はまだ昇温していないから、バーナ用燃料を水蒸気発生器(60)のバーナへ供給する。反応空気とバーナ用燃料を燃焼させて、反応空気中に含まれる有機溶媒等の不純物を燃焼分解すると共に、水蒸気を発生させる。燃焼排ガスは、空気供給経路(25)通り、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給され、燃料電池の昇温に利用される。燃料電池の発電が開始され、定常運転状態になると、燃料供給経路(63)の弁(64)を閉じて、触媒燃焼用燃料の供給を停止する。水蒸気発生器(60)へは、燃焼触媒層(10)を通過して昇温した反応空気が供給される。反応空気は水蒸気発生前の水と熱交換が行われた後、空気供給経路(25)を通って燃料電池(50)のカソード(54)へ送られる。

【0041】<実施例6>この実施例は、改質器(40)で生成された改質ガスの熱を、反応空気の昇温に利用したもので、その構成図を図6に示している。空気供給経路(25)には、燃焼触媒層(10)の上流側に、反応空気の昇温手段としての熱交換器(28)が配備される。熱交換器(28)は、改質器(40)で生成された改質ガスの配管の外周に熱交換可能に配備される。改質ガスの温度は約300°C～

約500°Cであるから、反応空気もほぼ同じ温度まで昇温する。昇温された反応空気が、燃焼触媒層(10)の中を通過すると、燃焼触媒層(10)は昇温するので、反応空気には含まれる有機溶媒等の不純物ガスは完全に酸化されて除去される。

【0042】燃焼触媒層(10)を通過した高温の反応空気は、水蒸気発生器(60)を通り、水蒸気発生器(60)における水蒸気発生前の水との熱交換によって冷却されると共に、水蒸気発生のための熱源として利用される。冷却された反応空気は、空気供給経路(25)を通り、燃料電池(50)のカソード(54)へ供給される。なお、燃焼触媒層(10)は、水蒸気発生器(60)に隣接して設けててもよいし、水蒸気発生器(60)と熱交換器(28)の間でもよい。

【0043】また、燃焼触媒層(10)には、実施例2と同じように、触媒燃焼用燃料を供給するための燃料供給経路(14)を連通させると共に、燃料の供給と供給停止を切り換える弁(15)を配備している。起動時、触媒燃焼用燃料を燃焼触媒層(10)へ供給し、常温の反応空気と触媒燃焼させることにより、反応空気を昇温させて、有機媒体等の不純物ガスを燃焼分解させる。燃焼空気は水蒸気発生器(60)へ供給され、水蒸気発生器(60)は昇温される。燃料電池の発電が開始され、定常運転状態になると、反応空気は、熱交換器(28)にて、改質器(40)で生成した改質ガスと熱交換が行われて昇温する。そこで、燃料供給経路(14)の弁(15)を閉じて、触媒燃焼用燃料の供給を停止し、昇温された反応空気のみを燃焼触媒層(10)へ供給する。燃焼触媒層(10)は、昇温状態が維持され、有機媒体等の不純物ガスは酸化分解される。この構成では、実施例4及び実施例5では独立して設けていた燃焼触媒層(10)と水蒸気発生用バーナ(62)を、1つの燃焼触媒層(10)で兼用できるので、システムの簡素化を図ることができる利点がある。

【0044】<実験>本発明の燃料電池発電システム(実施例1乃至実施例6)と、図7に示す構成の燃料電池発電システム(従来例1)と、図9に示す構成の空気供給装置を用いて構成した燃料電池発電システム(従来例2)について、反応面積100cm²のセルを60枚積層した固体高分子型燃料電池を用いて、反応空気中に含まれる有機溶媒の影響を調べた。試験条件は、発電時における負荷電流を30Aとし、燃料電池本体の低温部温度が70°Cとなった時点から改質ガスを供給して発電を開始し、運転時の電池作動温度は80°C(電池中央部の温度)、反応空気の利用率は20%、燃料利用率は60%とした。反応空気中の不純物ガスはケロシン(有機溶媒)とし、40°Cのケロシンを吹き付けて蒸発したものを反応空気中に混入させた。

【0045】それぞれのシステムにおいて、不純物ガスを混入した場合と、混入しない場合のセル電圧を測定した。セル60個の電圧を測定し、60個のセル電圧の平均値を算出し、その結果を表1に示している。

【0046】

* * 【表1】

	燃焼触媒層 の有無	燃焼触媒層 の温度	ケロシン 含有せず	ケロシン 含有
実施例 1	有り	約200°C	0.70 V	0.70 V
実施例 2	有り	約200°C	0.70 V	0.70 V
実施例 3	有り	約200°C	0.70 V	0.70 V
実施例 4	有り	約250°C	0.70 V	0.70 V
実施例 5	有り	約200°C	0.70 V	0.70 V
実施例 6	有り	約200°C	0.70 V	0.70 V
従来例 1	無し	---	0.62 V	0.46 V
従来例 2	有り	常温	0.62 V	0.54 V

【0047】表1の結果をみると、反応空気中に不純物(ケロシン)が含まれていない場合では、実施例1乃至実施例6は、従来例よりも平均セル電圧が高い。この理由として、反応空気は、燃焼触媒層を通過する際に熱交換が行われ、適度に昇温された状態で燃料電池のカソードへ供給されるため、燃料電池内の温度分布が均一になり、電池特性が向上したものと考えられる。反応空気中に不純物(ケロシン)が含まれている場合、実施例1乃至実施例6では、ケロシンが含まれていない場合と比べて、平均セル電圧の低下は認められない。これは、ケロシンは燃焼触媒層で燃焼分解され、燃料電池のカソードへ供給される前に完全に除去されたためと考えられる。これに対し、従来例では、ケロシンが含まれると、平均セル電圧が低下することを示している。従来例1は、燃焼触媒層を有していないため、セル電圧の低下が最も大きい。従来例2は、燃焼触媒層を設けているから、従来例1よりもセル電圧の低下は小さいが、燃焼触媒層は常温であるため、触媒活性が小さく、実施例1乃至実施例6よりもセル電圧の低下が大きくなったものと考えられる。

【0048】本発明は上記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された技術的範囲から逸脱することなく、種々の変形を成すことはできる。例えば、実施例6では、反応空気の昇温用熱源として、改質器で生成された改質ガスを利用しているが、改質器加熱用バーナ(44)で使用された燃料の燃焼排ガスを利用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる燃料電池発電システムの実施例1の構成図である。

【図2】本発明にかかる燃料電池発電システムの実施例2の構成図である。

【図3】本発明にかかる燃料電池発電システムの実施例3の構成図である。

【図4】本発明にかかる燃料電池発電システムの実施例4の構成図である。

【図5】本発明にかかる燃料電池発電システムの実施例5の構成図である。

【図6】本発明にかかる燃料電池発電システムの実施例6の構成図である。

【図7】従来の燃料電池発電システムの構成図である。

【図8】固体高分子型燃料電池の単位セルの断面図である。

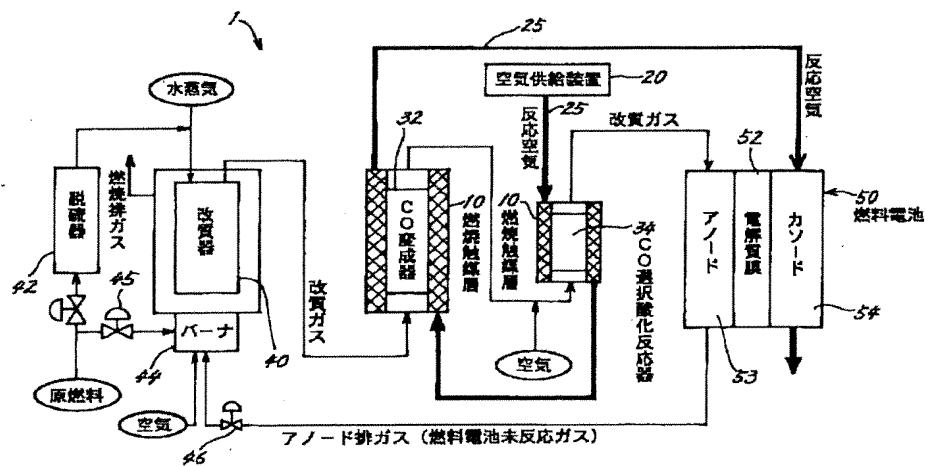
【図9】従来の空気供給装置を説明する図である。

30 【符号の説明】

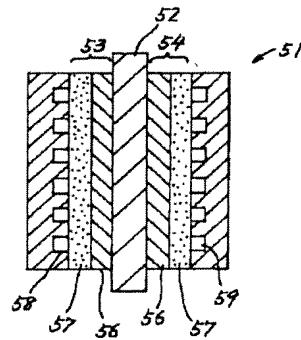
- (1) 燃料電池発電システム
- (10) 燃焼触媒層
- (20) 空気供給装置
- (25) 空気供給経路
- (26) 反応空気供給マニホールド
- (28) 热交換器
- (32) CO変成器
- (34) CO選択酸化反応器
- (40) 改質器
- (50) 燃料電池
- (60) 水蒸気発生器

40

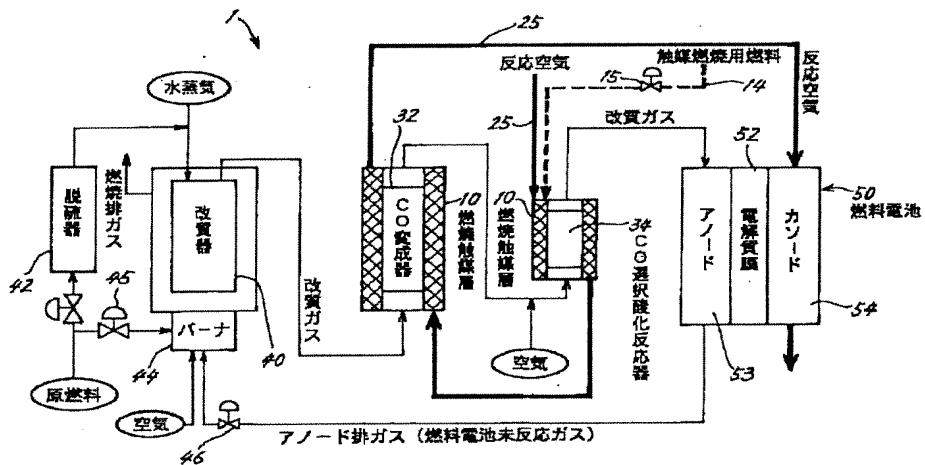
【図1】



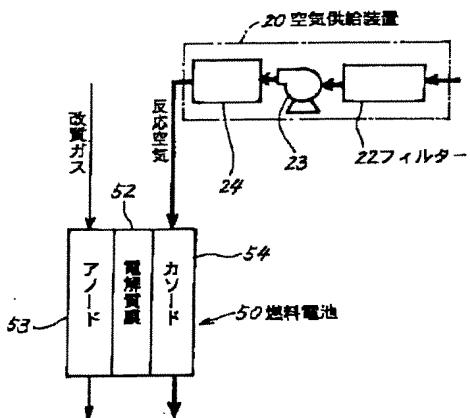
【図8】



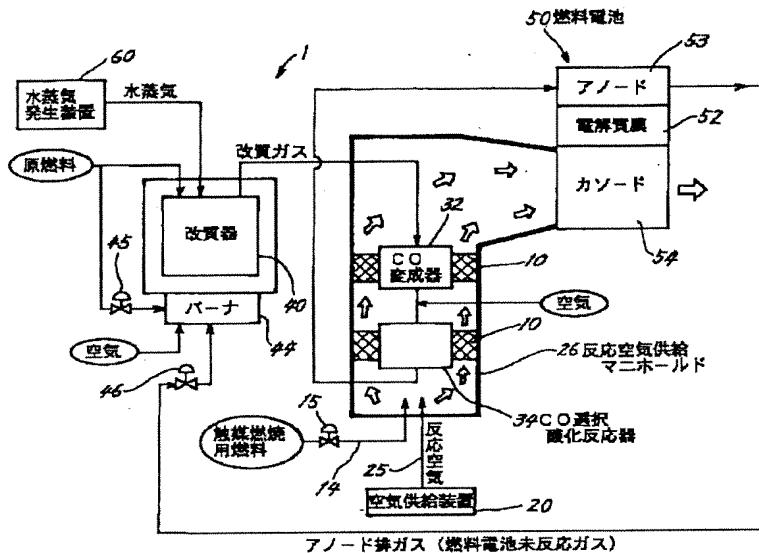
【図2】



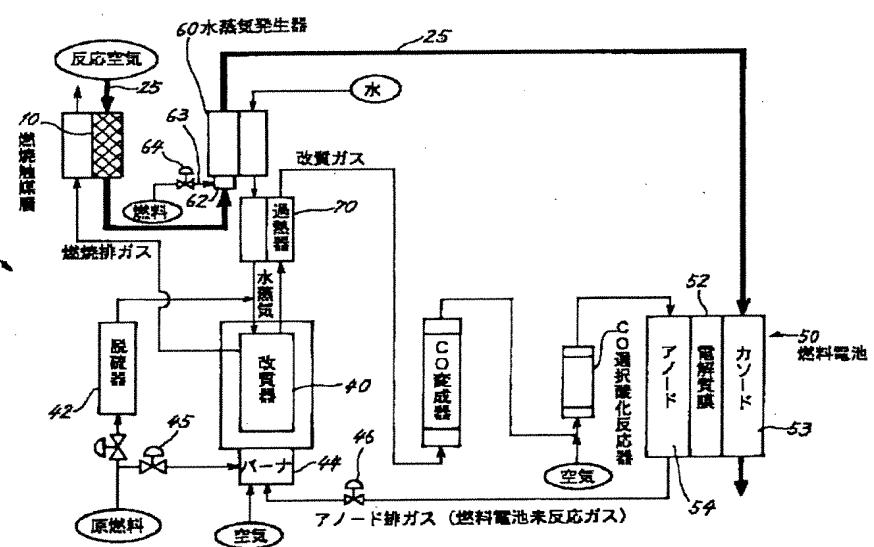
【図9】



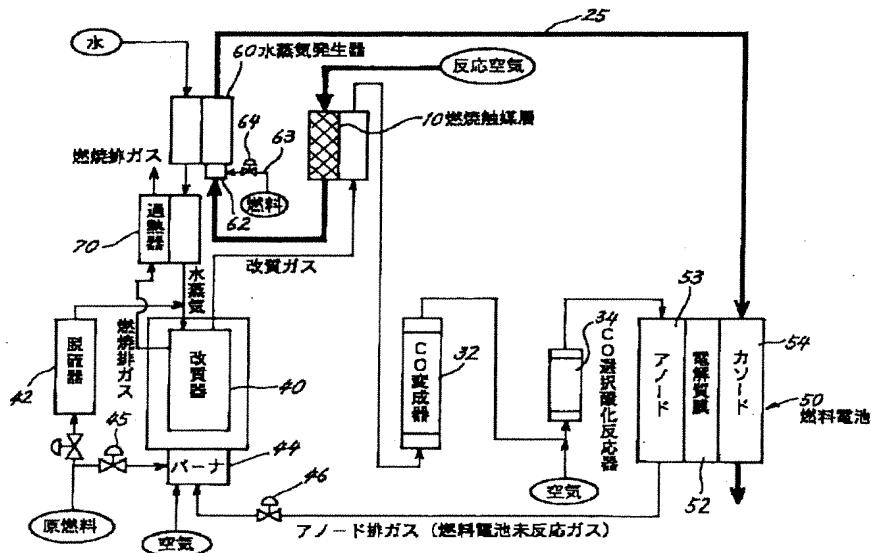
【図3】



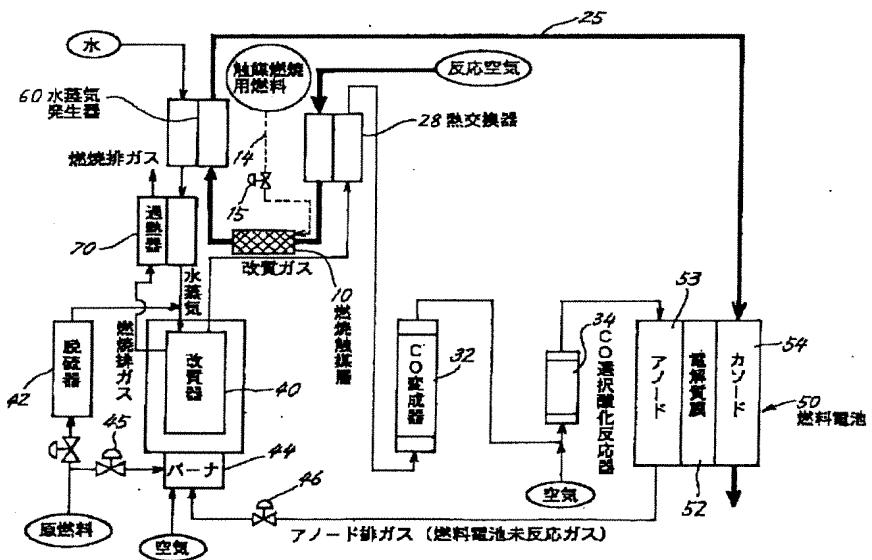
【図4】



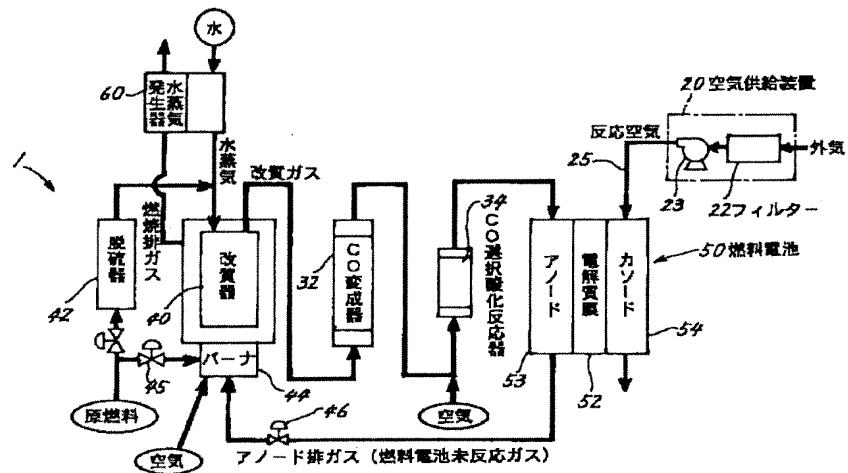
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 中岡 透

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06

5H027 AA06 BA01 BA09 BA16 BA17

BC06 MM04